

CFE 3254 VS (5/6)

255537

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-255537

出 願 人

Applicant(s):

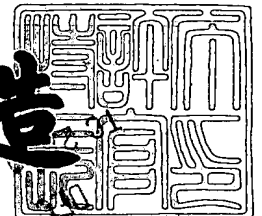
キヤノン株式会社

RECEIVED
DEC 17 2001
TO 2000 MAIL ROOM

2001年10月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



TO 2000 MAIL ROOM

RECEIVED
DEC 17 2001

出証番号

出証特200

3092035

【書類名】	特許願
【整理番号】	4529008
【提出日】	平成13年 8月27日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H05B 33/00
【発明の名称】	発光素子及び表示装置
【請求項の数】	11
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	滝口 隆雄
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	坪山 明
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	岡田 伸二郎
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	井川 悟史
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	鎌谷 淳
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内
【氏名】 古郡 学
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 三浦 聖志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 森山 孝志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 水谷 英正
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100096828
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 敬介
【電話番号】 03-3501-2138
【選任した代理人】
【識別番号】 100059410
【弁理士】
【氏名又は名称】 豊田 善雄
【電話番号】 03-3501-2138
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2000-292492

【出願日】 平成12年 9月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-358741

【出願日】 平成12年11月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【プルーフの要否】 要

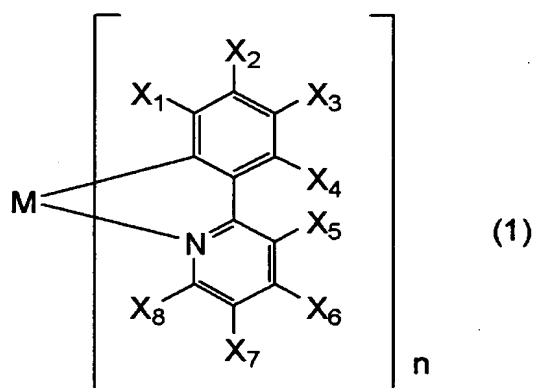
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1】



{式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または3である。X₁～X₈はそれぞれ独立して水素原子または置換基〔ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X₁～X₈のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基であり、且つX₂、X₃が同時にフッ素原子になることはない。}

【請求項 2】 前記一般式（1）において、X₁～X₈のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 前記一般式（1）において、X₅～X₈のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記一般式（1）において、X₁～X₄のうち少なくとも二つ

が水素原子以外の置換基であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 5】 前記一般式 (1) において、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも一つが、0.2 以上のハメットの置換基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温における発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 6】 前記一般式 (1) において、M に結合している炭素原子に対する $X_2 \sim X_4$ のハメットの置換基定数の和が 0.41 以上であり、且つ該金属配位化合物の常温における発光極大波長が 490 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 7】 前記置換基定数の和が 0.50 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

【請求項 8】 ハメットの置換基定数が 0.2 以上の置換基を有し、且つ常温における発光極大波長が 490 nm 以下である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項 9】 ハメットの置換基定数が 0.2 以上の置換基を複数有することを特徴とする請求項 8 に記載の発光素子。

【請求項 10】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する 2 つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子及び表示装置に関するものであり、さらに詳しくは前記一般式 (1) で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えばMacromol. Symp. 125, 1~48(1997)参照]。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が高くなるITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、化2に示すAlq3)が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体(代表例は、化2に示す α -NPD)など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電

子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O' Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化2に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

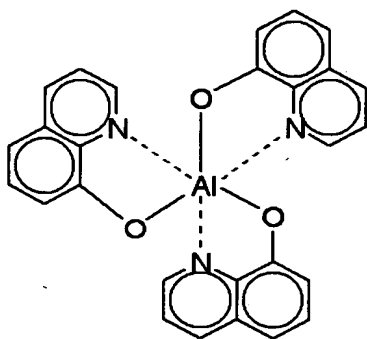
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

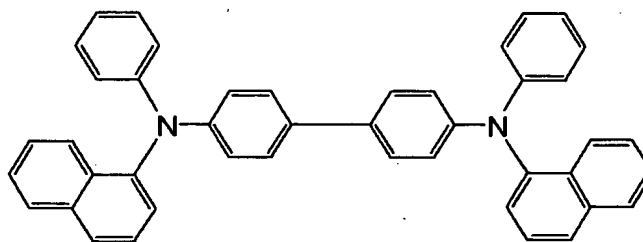
Ir(ppy)₃ : イリジウム-フェニルピリジン錯体

【0011】

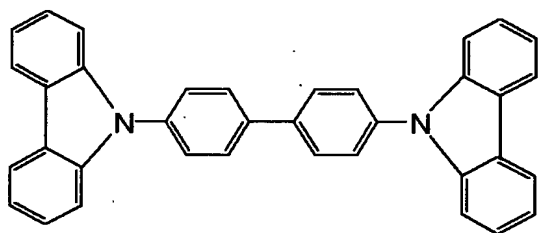
【化2】



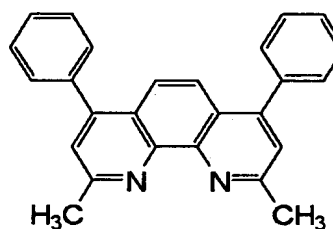
Alq3



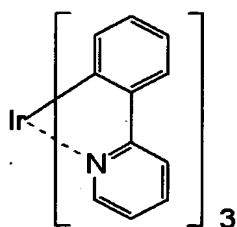
α -NPD



CBP



BCP



Ir(ppy)₃

【0012】

文献1, 2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に α -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)₃を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

また、第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第三分冊、P1117, 6p-ZH-1（2000年）には本発明に近いメチル基置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体が記載されている。

【0016】

また、Polymer Preprints, 2000, 41(1), 770-771. には本発明に近い4-位および5-位がフッ素原子で置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体（金属配位化合物Aとする。）が記載されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く

置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0018】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0019】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

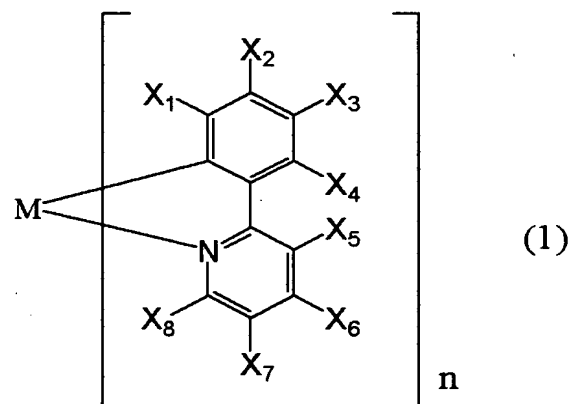
【0020】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の発光素子は、下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする。

【0021】

【化3】



【0022】

〔式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または3である。X₁～X₈はそれぞれ独立して水素原子または置換基〔ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキシルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくはは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中

の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を示す。ただし、 $X_1 \sim X_8$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基であり、且つ X_2 、 X_3 が同時にフッ素原子になることはない。}

【0023】

本発明の発光素子は、前記一般式(1)において、 $X_1 \sim X_8$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であること、前記一般式(1)において、 $X_5 \sim X_8$ のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であること、前記一般式(1)において、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることが好ましい。

【0024】

また、前記一般式(1)において、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも一つが、0.2以上のハメットの置換基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温における発光極大波長が490nm以下であること、前記一般式(1)において、Mに結合している炭素原子に対する $X_2 \sim X_4$ のハメットの置換基定数の和が0.41以上、より好ましくは0.50以上であり、且つ該金属配位化合物の常温における発光極大波長が490nm以下であることが好ましい。

【0025】

本発明の他の発光素子は、ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を有し、且つ常温における発光極大波長が490nm以下である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とし、ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を複数有することが好ましい。

【0026】

また、上記発光素子は、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0027】

更に、本発明の表示装置は、上記発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする。

【0028】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0029】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0030】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホストーホスト間、あるいはホストーゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0031】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0032】

前記一般式(1)で示される金属配位化合物のうち、 $X_1 \sim X_8$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基である場合が好ましい。また、 $X_5 \sim X_8$ のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基である場合及び／または $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基である場合が好ましい。

【0033】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

【0034】

本発明の発光材料のりん光収率は、0.1から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~60 μ secと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。

【0035】

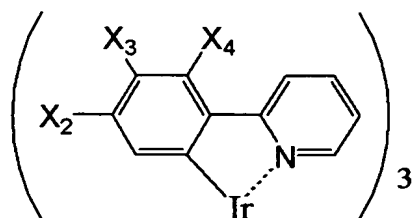
また、本発明の金属配位化合物の置換基 $X_1 \sim X_8$ を換えることにより発光波長を調節することが可能であることが判明した。これに関連して490nm以下に発光極大波長を持つことが要求される青色発光材料を探索するために種々のりん光発光性金属配位化合物を検討した。その結果、ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を導入することが発光極大波長の短波長化に非常に有効であることを見出した。

【0036】

以下に本発明の一般式(1)で示される金属配位化合物を例として説明する。次式で示される金属配位化合物のイリジウム金属に結合している炭素原子に注目し、この炭素原子に対する置換基 X_2 、 X_3 、 X_4 のハメットの置換基定数と金属配位化合物のトルエン溶液の室温における発光極大波長の関係を調べた。

【0037】

【化 4】



【0038】

X_2 および X_4 についてはメタ位に対するハメットの置換基定数 σ_m を用い、 X_3 についてはパラ位に対するハメットの置換基定数 σ_p を用いた。置換基が複数存在する場合はそれぞれの置換基定数の和を用いた。ここでは化学の領域増刊122号「薬物の構造活性相関」，出版社：南江堂の96ページから103ページの表1に記載されたハメットの置換基定数 σ_m および σ_p を使用した。一部の置換基定数を表1に示す。

【0039】

【表 1】

置換基	H a m m e t t の定数	
	σ_p	σ_m
F	0. 06	0. 34
Cl	0. 23	0. 37
CF ₃	0. 54	0. 43

【0040】

たとえば、例示化合物(121) ($X_2 = F$, $X_3 = CF_3$) についてハメットの置換基定数 σ を計算すると $0.34 + 0.54 = 0.88$ となる。同様にして例示化合物(1), (32), (122), (111) および金属配位化合物Aについてハメットの置換基定数 σ を求めた。この計算結果とトルエン溶液の発光極大波長を表2にまとめた。また、表2の結果を、横軸にハメットの置換基定数 σ 、縦軸に発光極大波長をとったグラフに示した(図2)。

【0041】

【表 2】

化合物	σ	発光極大波長 (nm)
例示化合物 (1)	0. 0 6	5 2 2
金属配位化合物 A	0. 4 0	5 0 5
例示化合物 (3 2)	0. 5 4	4 8 7
例示化合物 (1 2 2)	0. 6 8	4 7 1
例示化合物 (1 2 1)	0. 8 8	4 6 6
例示化合物 (1 1 1)	0. 9 1	4 7 9

【0 0 4 2】

図 2 から明らかなように、ハメットの置換基定数 σ の大きい置換基を導入することが発光極大波長の短波長化に非常に有効である。さらにハメットの置換基定数の和が 0. 4 1 以上、より好ましくは 0. 5 0 以上の場合に青色発光材料に適している。また、本発明の金属配位化合物以外の金属配位化合物においても、同様の効果が期待できる。以上のような観点からも、本発明の金属配位化合物は EL 素子の発光材料として適している。

【0 0 4 3】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の特徴である置換基が導入されたことによりホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したものと考えている。また、前述の第 6 1 回応用物理学会学術講演会講演予稿集，第三分冊，P 1 1 1 7，6 p-Z H-1 (2 0 0 0 年) に記載されたメチル基置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体のメチル基は、本発明のエチル基やメトキシ基などに比べて嵩高さが小さく、本発明のハロゲン原子やトリフルオロメチル基やメトキシ基などに比べて電子効果も小さいため本発明の分子間相互作用を制御する効果が期待できない。

【0 0 4 4】

また後で実施例で示すように、Polymer Preprints, 2 0 0 0, 4 1 (1), 7 7 0-7 7 1. に記載された 4-位および 5-位をフッ素原子で置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体に比べて、本発明の金属配位

化合物を用いた発光素子の方が高い耐久性を有することが明らかとなった。

【 0 0 4 5 】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積もることは一般にできない。

【 0 0 4 6 】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

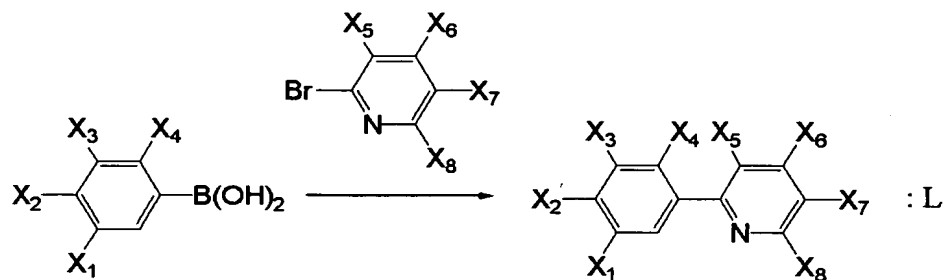
【 0 0 4 8 】

本発明で用いられる前記一般式(1)で示される金属配位化合物の合成経路をイリジウム配位化合物を例として示す。

配位子Lの合成

【 0 0 4 9 】

【化 5】

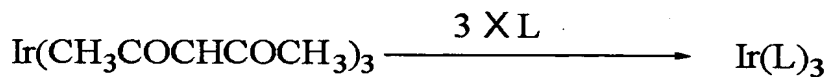


【0050】

イリジウム配位化合物の合成

【0051】

【化 6】

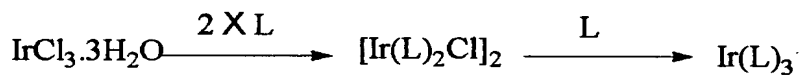


【0052】

または

【0053】

【化 7】



【0054】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を以下に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。

【0055】

【表 3】

No.	M	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
(1)	Ir	3	H	H	F	H	H
(2)	Ir	3	H	F	H	H	H
(3)	Ir	3	H	H	Cl	H	H
(4)	Ir	3	H	H	F	H	H
(5)	Ir	3	H	H	F	H	H
(6)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	H	H	H
(7)	Ir	3	H	H	NO ₂	H	H
(8)	Ir	3	H	H	NO ₂	H	H
(9)	Ir	3	H	H	NO ₂	H	H
(10)	Ir	3	H	H	NO ₂	H	H
(11)	Ir	3	H	H	C ₃ H ₇	H	H
(12)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H
(13)	Ir	3	H	H	C ₃ H ₇	H	H
(14)	Ir	3	H	C ₂₀ H ₄₁	H	H	H
(15)	Ir	3	H	H	OCH ₃	H	H
(16)	Ir	3	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H
(17)	Ir	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	H
(18)	Ir	3	H	H	OC ₅ H ₁₁	H	H
(19)	Ir	3	H	H	OC ₁₀ H ₂₁	H	H
(20)	Ir	3	H	H	OCH ₃	H	H
(21)	Ir	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	H
(22)	Ir	3	H	H	OC ₁₀ H ₂₁	H	H
(23)	Ir	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	H
(24)	Ir	3	H	H	SCH ₃	H	H
(25)	Ir	3	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	H
(26)	Ir	3	H	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	H	H
(27)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H
(28)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H
(29)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H
(30)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H

【0056】

【表 4】

No.	M	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
(31)	Ir	3	H	H	COC ₉ H ₁₉	H	H
(32)	Ir	3	H	H	CF ₃	H	H
(33)	Ir	3	H	H	CF ₃	H	H
(34)	Ir	3	H	H	CF ₃	H	H
(35)	Ir	3	H	H	CF ₃	H	H
(36)	Ir	3	H	C ₃ F ₇	H	H	H
(37)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	H
(38)	Ir	3	H	OCF ₃	H	H	H
(39)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	H
(40)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	H
(41)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	H
(42)	Ir	3	H	H	OCH ₂ C ₃ F ₇	H	H
(43)	Ir	3	H	O(CH ₂) ₃ C ₂ F ₅	H	H	H
(44)	Ir	3	H	H	O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅	H	H
(45)	Ir	3	H	H	COOC ₂ H ₅	H	H
(46)	Ir	3	H	OCOCH ₃	H	H	H
(47)	Ir	3	H	H	O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇	H	H
(48)	Ir	3	H	H	H	H	H
(49)	Ir	3	H	H	H	H	H
(50)	Ir	3	H	H	H	H	H
(51)	Ir	3	H	H	Si(CH ₃) ₃	H	H
(52)	Ir	3	H	H	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	H	H
(53)	Ir	3	H	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	H	H	H
(54)	Ir	3	H	H	Si(C ₂ H ₅) ₃	H	H
(55)	Ir	3	H	H	H	H	H
(56)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H
(57)	Ir	3	H	F	H	F	H
(58)	Ir	3	H	F	H	F	H
(59)	Ir	3	H	H	Si(CH ₃) ₃	H	H
(60)	Ir	3	H	Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅	OCH ₃	H	H

【0057】

【表 5】

No.	M	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
(61)	Rh	3	H	H	F	H	H	H
(62)	Rh	3	F	F	H	H	H	H
(63)	Rh	3	H	H	F	H	H	OCH ₃
(64)	Rh	3	H	H	NO ₂	H	H	H
(65)	Rh	3	H	H	NO ₂	H	H	OC ₈ H ₁₇
(66)	Rh	3	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H
(67)	Rh	3	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	H
(68)	Rh	3	H	C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H
(69)	Rh	3	H	C ₃ H ₇	H	H	H	OCH ₃
(70)	Rh	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	H	H
(71)	Rh	3	H	H	OC ₁₅ H ₃₁	H	H	H
(72)	Rh	3	H	H	OC ₆ H ₁₃	H	H	NO ₂
(73)	Rh	3	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃
(74)	Rh	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	H	H
(75)	Rh	3	H	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	H
(76)	Rh	3	H	OC≡CC ₄ H ₉	H	H	H	H
(77)	Rh	3	H	H	SC ₂ H ₅	H	H	H
(78)	Rh	3	H	H	SCH ₃	H	H	OCH ₃
(79)	Rh	3	H	SCH ₃	SCH ₃	H	H	H
(80)	Rh	3	H	H	OOCH ₃	H	H	H
(81)	Rh	3	H	H	COOCH ₃	H	H	OCH ₃
(82)	Rh	3	H	H	CF ₃	H	H	H
(83)	Rh	3	H	H	CF ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(84)	Rh	3	H	H	OCF ₃	H	H	H
(85)	Rh	3	H	H	OCH ₂ C ₄ F ₉	H	H	H
(86)	Rh	3	H	H	O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅	H	H	H
(87)	Rh	3	H	H	H	H	H	OCH ₃
(88)	Rh	3	H	H	Si(CH ₃) ₃	H	H	H
(89)	Rh	3	H	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃	H	H	H	H
(90)	Rh	3	H	Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅	OCH ₃	H	H	H

【0058】

【表 6】

No.	M	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
(81)	Pd	2	H	H	F	H	H	H
(82)	Pd	2	H	F	H	F	H	H
(83)	Pd	2	H	H	F	H	H	OC ₇ H ₁₅
(84)	Pd	2	H	H	NO ₂	H	H	H
(85)	Pd	2	H	H	NO ₂	H	H	OC ₅ H ₁₁
(86)	Pd	2	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	H
(87)	Pd	2	H	H	C ₅ H ₁₁	H	H	OCH ₃
(88)	Pd	2	H	C ₁₅ H ₃₁	H	H	H	H
(89)	Pd	2	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	H	H
(100)	Pd	2	H	H	OC ₃ H ₇	H	H	H
(101)	Pd	2	H	H	COC ₈ H ₁₇	H	H	H
(102)	Pd	2	H	H	CF ₃	H	H	H
(103)	Pd	2	H	H	CF ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(104)	Pd	2	H	H	OCF ₃	H	H	H
(105)	Pd	2	H	H	Si(CH ₃) ₃	H	H	H
(106)	Pd	2	H	H	F	H	H	OC ₅ H ₁₁
(107)	Pd	2	H	H	NO ₂	H	H	OC ₃ H ₇
(108)	Pd	2	H	H	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃
(109)	Pd	2	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	H
(110)	Pd	2	H	H	COOCH ₃	H	H	H
(111)	Ir	3	H	Cl	CF ₃	H	H	H
(112)	Ir	3	H	Cl	CF ₃	H	H	H
(113)	Ir	3	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₃
(114)	Rh	3	H	Cl	CF ₃	H	H	H
(115)	Rh	3	H	Cl	CF ₃	H	H	H
(116)	Rh	3	H	Cl	CF ₃	H	H	CF ₃
(117)	Rh	3	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₃
(118)	Rh	3	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₃
(119)	Pd	2	H	Cl	CF ₃	H	H	H
(120)	Pd	2	H	Cl	CF ₃	H	H	H

【0059】

【表 7】

No.	M	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
(121)	Ir	3	H	F	CF ₃	H	H
(122)	Ir	3	H	F	H	F	H
(123)	Ir	3	H	CF ₃	H	CF ₃	H
(124)	Ir	3	H	CF ₃	H	F	H
(125)	Ir	3	H	CF ₃	CF ₃	H	H
(126)	Ir	3	F	C ₂ H ₅	H	H	H
(127)	Ir	3	F	H	NO ₂	H	H
(128)	Ir	3	F	H	NO ₂	F	H
(129)	Ir	3	F	H	NO ₂	H	H
(130)	Ir	3	F	H	NO ₂	H	H
(131)	Ir	3	F	H	C ₃ H ₇	H	H
(132)	Ir	3	F	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H
(133)	Ir	4	F	H	C ₃ H ₇	H	H
(134)	Ir	3	H	C ₂₀ H ₄₁	H	F	H
(135)	Ir	3	H	H	OCH ₃	F	H
(136)	Ir	3	H	OCH ₃	OCH ₃	F	H
(137)	Ir	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	F	H
(138)	Ir	3	H	H	OC ₅ H ₁₁	F	H
(139)	Ir	3	H	H	OC ₁₆ H ₃₃	F	H
(140)	Ir	3	H	H	OCH ₃	F	H
(141)	Ir	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	F
(142)	Ir	3	H	H	OC ₁₀ H ₂₁	H	F
(143)	Ir	3	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	F
(144)	Ir	3	H	H	SOCH ₃	H	CH ₃
(145)	Ir	3	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	CH ₃
(146)	Ir	3	H	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	H	H
(147)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H
(148)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H
(149)	Ir	3	H	H	COCH ₃	H	H
(150)	Ir	3	CF ₃	H	COCH ₃	H	H

【0060】

【表 8】

No.	M	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
(151)	Ir	3	F	H	COC ₉ H ₁₉	H	H
(152)	Ir	3	H	CF ₃	H	F	H
(153)	Ir	3	F	H	CF ₃	H	H
(154)	Ir	3	H	H	CF ₃	F	H
(155)	Ir	3	H	H	CF ₃	F	H
(156)	Ir	3	H	C ₃ F ₇	H	CF ₃	H
(157)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	CF ₃
(158)	Ir	3	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
(159)	Ir	3	H	CF ₃	H	CF ₃	H
(160)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	F
(161)	Ir	3	H	H	OCF ₃	H	H
(162)	Ir	3	H	H	OCH ₂ C ₃ F ₇	H	H
(163)	Ir	3	H	O(CH ₂) ₃ C ₂ F ₅	H	H	H
(164)	Ir	3	H	H	O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅	Cl	H
(165)	Ir	3	H	H	COOC ₂ H ₅	F	H
(166)	Rh	3	H	OCOCH ₃	H	H	F
(167)	Rh	3	H	H	O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇	H	CH ₃
(168)	Rh	3	H	H	H	H	H
(169)	Rh	3	H	H	H	H	H
(170)	Rh	3	H	H	H	H	H
(171)	Rh	3	H	H	Si(CH ₃) ₃	H	H
(172)	Rh	3	H	H	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	H	H
(173)	Rh	3	H	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	H	F	H
(174)	Rh	3	H	H	Si(C ₂ H ₅) ₃	F	H
(175)	Rh	3	H	H	H	F	H
(176)	Pd	2	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	F	H
(177)	Pd	2	F	H	F	F	H
(178)	Pd	2	F	H	F	F	H
(179)	Pd	2	F	H	Si(CH ₃) ₃	H	H
(180)	Pd	2	F	Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅	OCH ₃	H	H

【0061】

【実施例】

(実施例 1～10、比較例 1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0062】

素子構成として、図 1 (b) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 15) 上に 100 nm の ITO (透明電極 14) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 mm² になるようにした。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を 10⁻⁴ Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1（ホール輸送層 1 3）（4 0 n m）： α -N P D

有機層 2（発光層 1 2）（3 0 n m）：C B P：金属配位化合物（金属配位化合物重量比 5 重量%）

有機層 3（電子輸送層 1 6）（3 0 n m）：A l q 3

金属電極層 1（1 5 n m）：A l L i 合金（L i 含有量 1. 8 重量%）

金属電極層 2（1 0 0 n m）：A l

【0 0 6 3】

I T O 側を陽極に A l 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は $7 0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は $7 0 \sim 2 1 0 \text{ cd} / \text{m}^2$ であった。

【0 0 6 4】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0 0 6 5】

比較例 1 では従来の発光材料として上記文献 2 に記載されている I r（p p y）₃ を用いた。

【0 0 6 6】

【表 9】

実施例 N o.	発光材料 N o.	輝度半減時間（時間）
1	(4)	7 5 0
2	(7)	5 0 0
3	(1 7)	9 0 0
4	(1 8)	8 5 0
5	(2 1)	8 5 0
6	(2 3)	5 0 0
7	(3 2)	6 0 0
8	(5 6)	7 0 0
9	(6 7)	4 0 0
1 0	(7 4)	4 5 0
比較例 1	I r（p p y） ₃	3 5 0

【0 0 6 7】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表 9 に示す。従来の発光材料

を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性により来た耐久性の高い素子が可能になる。

【 0 0 6 8 】

(実施例 1 1 ~ 1 3、比較例 2)

本実施例では、素子構成として、図 1 (c) に示す有機層が 4 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 1 5) 上に 1 0 0 n m の I T O (透明電極 1 4) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 mm^2 になるようにした。その I T O 基板上に、以下の有機層と電極層を $1 0^{-4} \text{ Pa}$ の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 1 3) (4 0 n m) : α -N P D

有機層 2 (発光層 1 2) (3 0 n m) : C B P : 所定の配位化合物 (重量比 7 重量%)

有機層 3 (励起子拡散防止層 1 7) (1 0 n m) B C P

有機層 4 (電子輸送層 1 6) (3 0 n m) : A l q 3

金属電極層 1 (1 5 n m) : A l L i 合金 (L i 含有量 1 . 8 重量%)

金属電極層 2 (1 0 0 n m) : A l

【 0 0 6 9 】

本発明の金属配位化合物として (1)、(3 2)、(4 9) を用いた。これらの配位化合物の発光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定した。分光蛍光光度計 (日立製 : F 4 5 0 0) で、配位化合物の濃度 $1 0^{-4} \text{ mol/l}$ のトルエン溶媒中で測定を行った。励起光は 3 5 0 n m 前後を用いた。フォトルミネッセンスのスペクトルは、ほぼ電圧印加時の E L 素子のスペクトルの値と合致し、E L 素子の発光が配位化合物からの発光であることが確認された。

【 0 0 7 0 】

上記フォトルミネッセンスと E L 素子の実験結果を表 1 0 に示した。

【 0 0 7 1 】

E L 素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパカード社製・微小電流計 4 1 4 0 B で測定し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製 S R 1 と B M 7 でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好

な整流性を示した。

【0072】

比較例である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が 510 nm の発光スペクトルの極大値（発光最大波長）を有しているが、本実施例に用いた配位化合物を用いた EL 素子は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ より 40～110 nm 程度長波長化していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発光効率に関しては、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ より本実施例の方が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長化するに従い小さくなるためであり、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考えられる。

【0073】

輝度半減時間に関しては、実施例 1～11 と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方が $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ より長時間化していることがわかる。

【0074】

【表 10】

実施例 No.	発光材料 No.	トレン中の フォトルミネセンス	EL 素子特性				輝度半減 時間 (時間)
		発光最大 波長 (nm)	発光最大 波長 EL (nm)	エネルギー 変換効率 (lm/W)	発光効率 (cd/A)	電流 (mA/cm ² at 12V)	
比較例 2	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	510	510	6.0	19.0	20	150
11	(1)	522	525	4.0	13.6	170	300
12	(32)	487	525	0.4	2.4	130	400
13	(49)	537	545	2.1	7.0	25	250

【0075】

次に本発明に用いる金属配位化合物の合成例を以下に示す。

【0076】

(実施例 14)

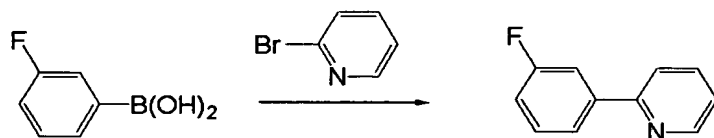
例示化合物 (1) の合成

1 L の 3 つ口フラスコに 2-ブロモピリジン 20.0 g (126.4 mmol)，3-フルオロフェニルボロン酸 17.7 g (126.4 mmol)，ト

ルエン 130 ml, エタノール 65 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 130 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン) パラジウム(0) 4.60 g (3.98 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で 6 時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液: トルエン/酢酸エチル: 5/1) で精製し、2-(3-フルオロフェニル)ピリジンの淡褐色液体を 6.0 g (収率 34.6%) を得た。

【0077】

【化 8】

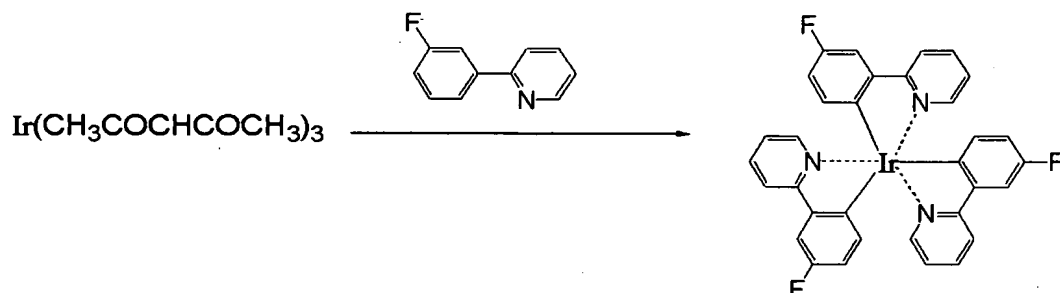


【0078】

100 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 50 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(3-フルオロフェニル)ピリジン 1.04 g (0.60 mmol), イリジウム(III) アセチルアセトネート 0.50 g (1.02 mmol) を入れ、窒素気流下で 10 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 300 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃ で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III) トリス[2-(3-フルオロフェニル)ピリジン]の黄色粉末 0.22 g (収率 31.0%) を得た。

【0079】

【化9】



【0080】

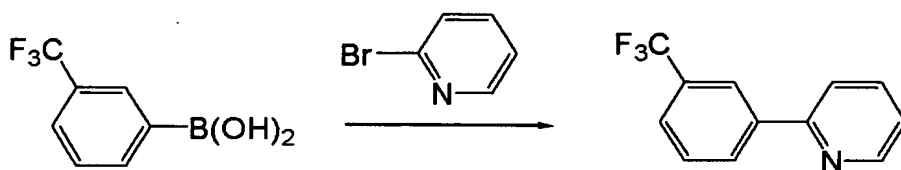
(実施例15)

例示化合物(32)の合成

1 Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン20.8 g (131.6 mmol), 3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸25.0 g (131.6 mmol), トルエン130 ml, エタノール65 mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液130 mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.76 g (4.12 mmol)を加えた。その後、窒素気流下で7時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。得られた淡褐色液体をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:1/1)で精製し、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジンの微褐色液体を6.0 g (収率21.1%)得た。

【0081】

【化10】



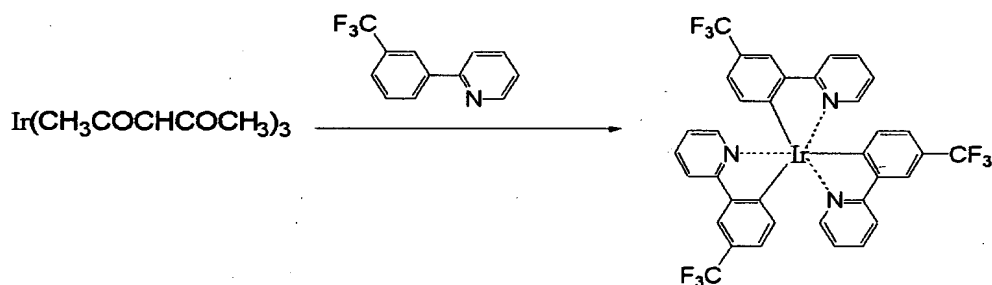
【0082】

200 mlの4つ口フラスコにグリセロール100 mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン2.68 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート1.00 g (2

． 04 mmol) を入れ、窒素気流下で 10 時間還流撹拌した。反応物を室温まで冷却して 1 N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムに溶かして不溶物を濾去し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製した。さらにクロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶し、イリジウム (III) トリス [2-(3-トリフルオロメチルフェニル) ピリジン] の黄色粉末 0.62 g (収率 35.3%) を得た。

【0083】

【化 11】



【0084】

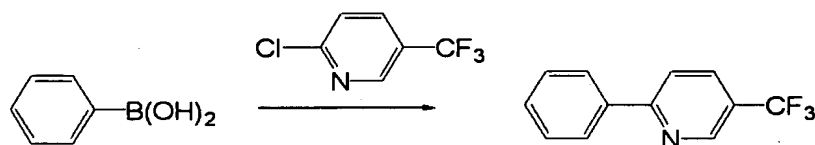
(実施例 16)

例示化合物 (49) の合成

1 L の 3 つ口フラスコに 2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン 25.6 g (141.0 mmol), フェニルボロン酸 17.2 g (141.0 mmol), トルエン 140 ml, エタノール 70 ml および 2 M-炭酸ナトリウム水溶液 140 ml を入れ、窒素気流下室温で撹拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 5.10 g (4.41 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で 6 時間還流撹拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶離液: トルエン/ヘキサン: 5/1) で精製し、得られたクリーム色の結晶をアルミナカラムクロマト (溶離液: トルエン) で精製した。さらにエタノールで再結晶して 2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジンの無色結晶 13.1 g (収率 41.6%) を得た。

【0085】

【化12】

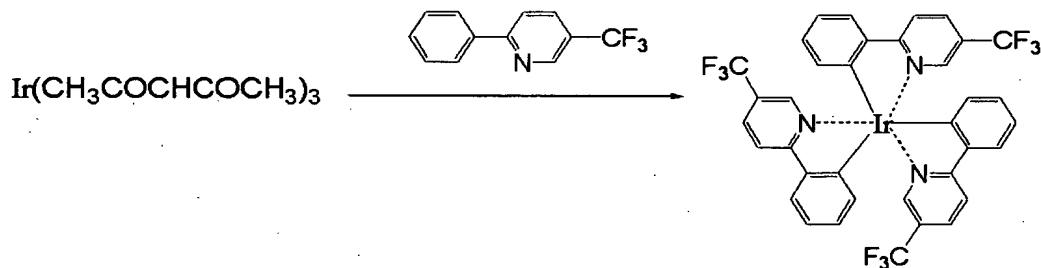


【0086】

200 ml の4つ口フラスコにグリセロール100 ml を入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジン2.68 g (12.0 mmol), イリジウム(III) アセチルアセトネート1.00 g (2.04 mmol) を入れ、窒素気流下で8時間還流撹拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III) トリス(2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジン) の橙色粉末0.43 g (収率24.5%) を得た。

【0087】

【化13】



【0088】

(実施例17)

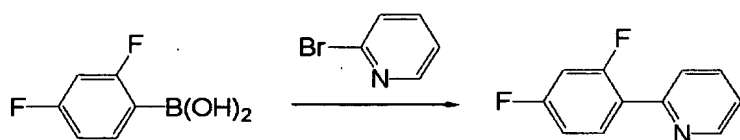
例示化合物(122)の合成

100 ml の3つ口フラスコに2-ブロモピリジン3.16 g (19.9 mmol), 2,4-ジフルオロフェニルボロン酸3.16 g (20.0 mmol), トルエン15 ml, エタノール7.5 ml および2M-炭酸ナトリウム水溶液15 ml を入れ、窒素気流下室温で撹拌しながらテトラキス-(トリフェニル)

ルホスフィン) パラジウム (0) 0.72 g (0.62 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で8時間40分還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水および酢酸エチルを加えて抽出した。有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶離液: トルエン/酢酸エチル: 10/1) で精製し、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジンの淡黄色油状物 3.28 g (収率86.0%) を得た。

【0089】

【化14】

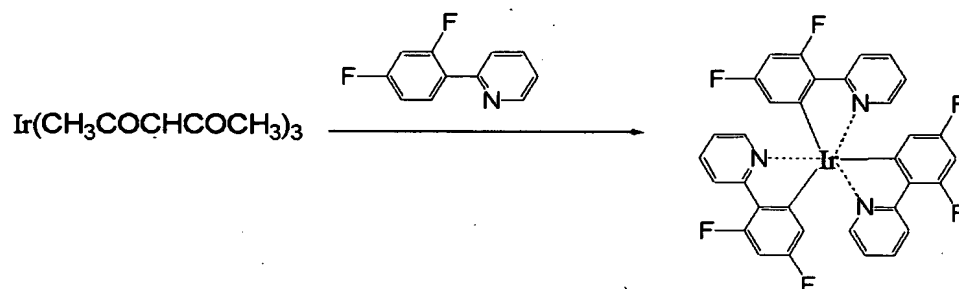


【0090】

100 ml の4つ口フラスコにグリセロール50 ml を入れ、窒素バブリングしながら130~140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン0.96 g (5.02 mmol), イリジウム (III) アセチルアセトネート0.50 g (1.02 mmol) を入れ、窒素気流下で10時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶してイリジウム (III) トリス [2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジン] の黄色粉末 0.25 g (収率32.1%) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの λ_{max} は471 nmだった。

【0091】

【化 15】



【0092】

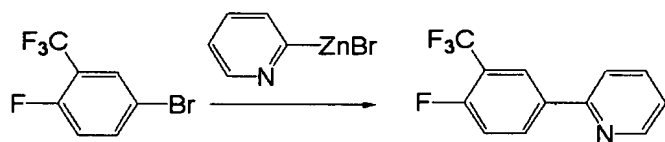
(実施例 18)

例示化合物 (121) の合成

500 ml の 3 つ口フラスコに 5-ブロモ-2-フルオロベンゾトリフルオライド 11.0 g (45.3 mmol), 乾燥テトラヒドロフラン 90 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 2.60 g (2.25 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で氷冷して内温を 20~21℃ に保って、2-ピリジルジシクロペンタジエニルジブロミドの 0.5 M-テトラヒドロフラン溶液 90 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後同じ温度で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応物を冷水に注入して酢酸エチルを加え、不溶物を濾去した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル:20/1)で精製し、2-(4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジンの淡褐色油状物 1.80 g (収率 16.6%) を得た。

【0093】

【化 16】



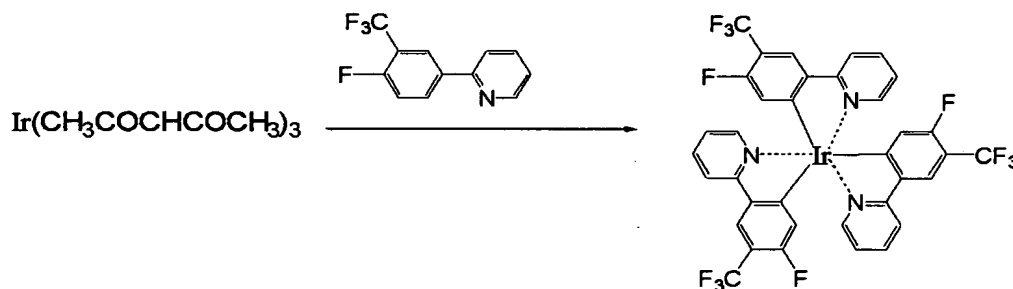
【0094】

100 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 50 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン 1.

21 g (5.02 mmol), イリジウム (III) アセチルアセトネート 0.50 g (1.02 mmol) を入れ、窒素気流下で10時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300 mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶してイリジウム (III) トリス [2-(4-フルオロ-5-トリフルオロメチルフェニル) ピリジン] の黄色粉末0.20 g (収率21.5%) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの λ_{\max} は466 nm だった。

【0095】

【化17】



【0096】

(実施例19)

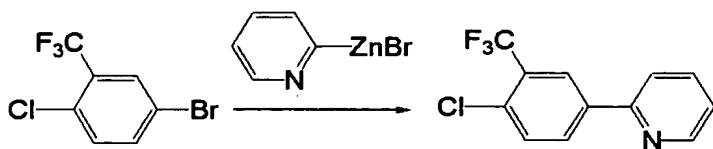
例示化合物 (111) の合成

500 ml の3つ口フラスコに5-ブロモ-2-クロロベンゾトリフルオライド11.8 g (45.5 mmol), 乾燥テトラヒドロフラン90 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 2.60 g (2.25 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で氷冷して内温を13.5~14℃に保って、2-ピリジルジシクロプロミドの0.5M-テトラヒドロフラン溶液90 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後20℃付近で3時間攪拌した。反応終了後、反応物を冷水に注入して酢酸エチルを加え、不溶物を濾去した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル: 10/1) で精製し、2-(4-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル

ル) ピリジンの淡褐色油状物 3.70 g (収率 31.9%) を得た。

【0097】

【化18】

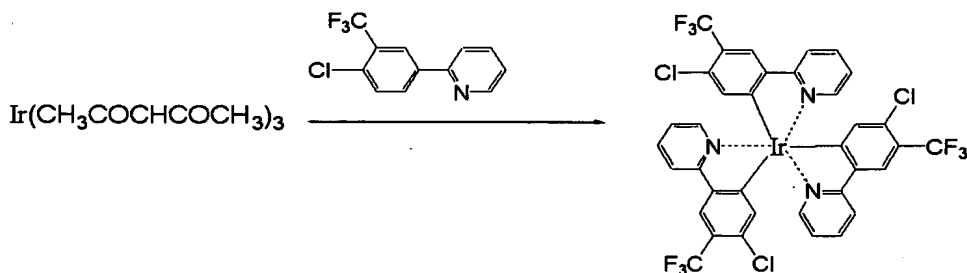


【0098】

100 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 50 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン 1.29 g (5.01 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート 0.50 g (1.02 mmol) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 300 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃ で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒で再結晶してイリジウム(III)トリス[2-(4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン]の黄色粉末 0.25 g (収率 25.4%) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの λ_{max} は 479 nm だった。

【0099】

【化19】



【0100】

(比較例 3)

金属配位化合物 A の合成

実施例 17 の 2, 4-ジフルオロフェニルボロン酸の代わりに 3, 4-ジフル

オロフェニルボロン酸を用いる以外は実施例 1 7 と同様にして Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 770-771. に記載されているイリジウム (III) トリス [2- (4, 5-ジフルオロフェニル) ピリジン] (金属配位化合物 A) を得た。この化合物のトルエン溶液の室温における発光スペクトルの λ_{\max} は 505 nm だった。

【0101】

(実施例 20、比較例 4)

例示化合物 (122) と比較例 3 で合成した金属配位化合物 A を用いて実施例 1 と同じ構成の素子を作成し、同様の通電耐久テストを行った結果を表 11 に示す。

【0102】

【表 11】

実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間 (時間)
20	(122)	630
比較例 4	金属配位化合物 A	310

【0103】

この結果から、Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 770-771. に記載されている発光材料を用いた素子より本発明の発光材料を用いた素子の方が明らかに輝度半減時間が大きく、耐久性の高い素子が可能になる。

【0104】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換基 $X_1 \sim X_8$ を換えることにより発光波長を調節することができ、EL 素子の発光材料として適している。

【0105】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の発光素子の一例を示す図である。

【図 2】

本発明の金属配位化合物における、ハメットの置換基定数 σ と、発光極大波長の関係を示すグラフ図である。

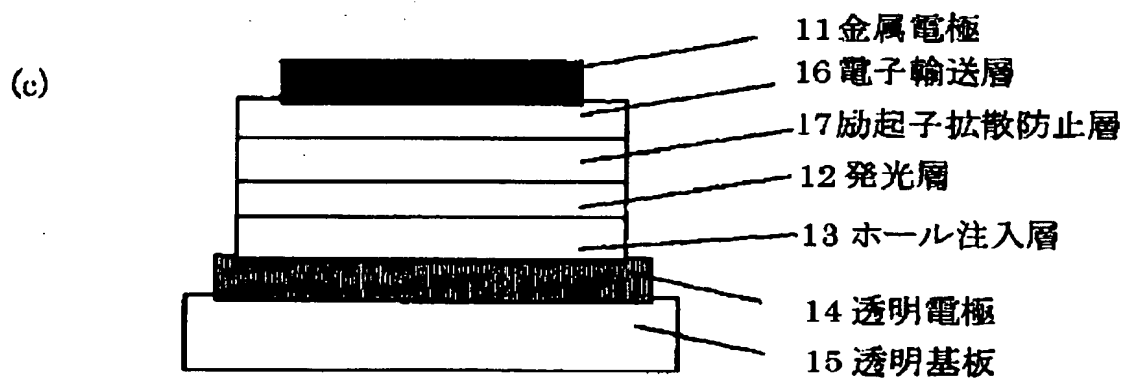
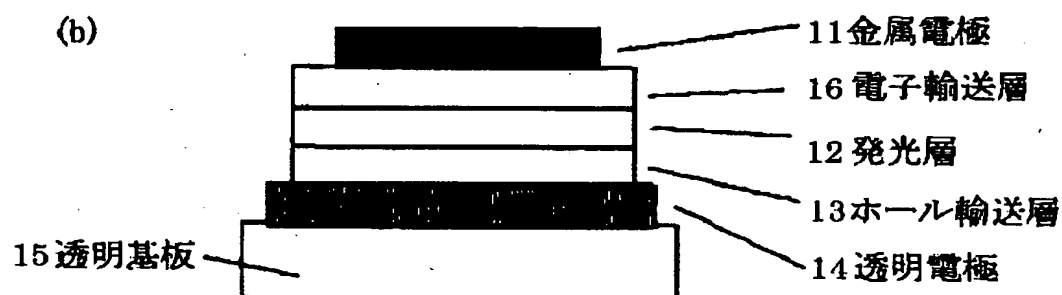
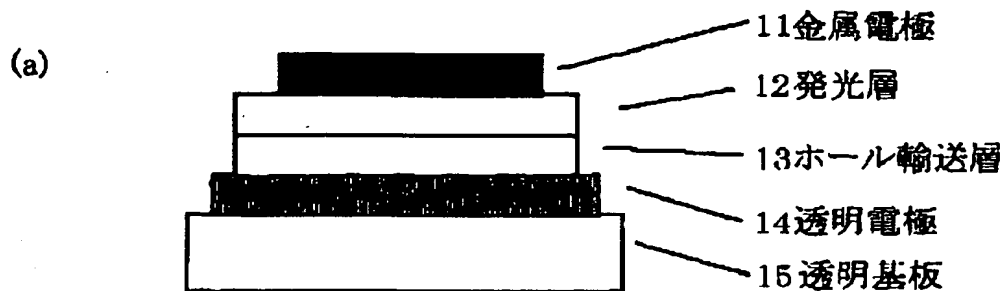
【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層

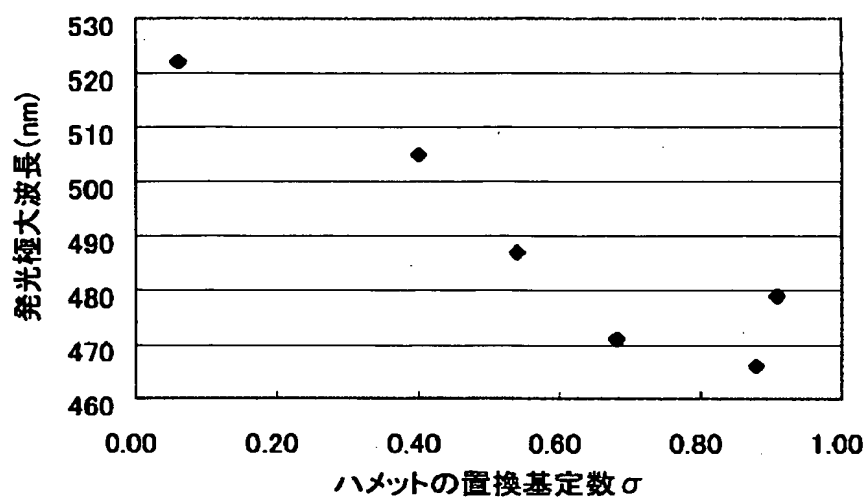
【書類名】

図面

【図1】



【図 2】



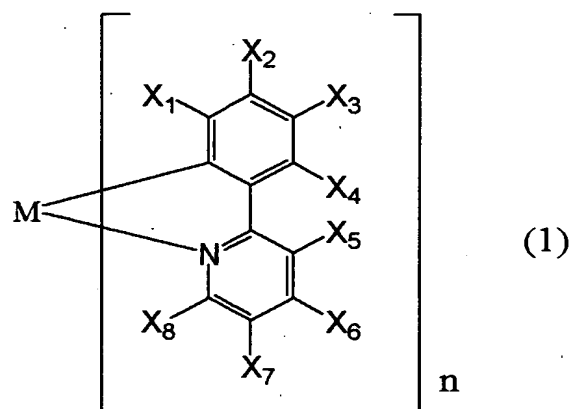
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する発光素子。

【化１】



【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-255537
受付番号	50101245823
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成 13 年 8 月 30 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100096828
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室

【氏名又は名称】	渡辺 敬介
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100059410
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室

【氏名又は名称】	豊田 善雄
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社